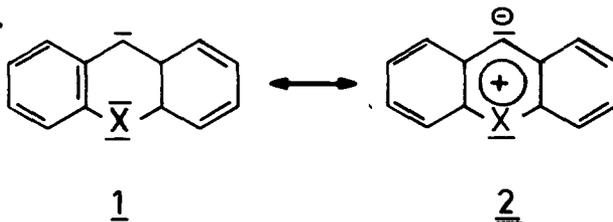


HETERO-XANTHENYLIDENE. -
SEMIEMPIRISCHE RECHNUNGEN UND REAKTIONEN

H. Dürr, S. Fröhlich und M. Kausch
Fachbereich 14.1 - Organische Chemie
Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken/Germany

(Received in Germany 11 March 1977; received in UK for publication 5 April 1977)

Hetero-xanthenylidene (1; X=S; X=O) gehören zu der Reihe der Cycloalken-carbene ¹⁾. Bei diesen Carbenen alterniert nucleophiler mit elektrophilem Charakter, weil hier Hückel-aromatische Carbene als Zwischenstufen durchlaufen werden, die eine Elektronenlücke oder ein freies Elektronenpaar aufweisen. Der mittlere Ring der Hetero-xanthenylidene (1, 2) ist mit Cycloheptatrienyliden 3 verwandt für das eindeutig nucleophile Reaktivität nachgewiesen werden konnte ²⁾. Unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Heteroatom X können für 1 und 2 Mesomerieformeln geschrieben werden, in denen ein freies Elektronenpaar am Carben-C-Atom vorliegt.



In der vorliegenden Arbeit werden a) semi-empirische Rechnungen (EHT/CNDO/2) vorgestellt, die das Problem der Nucleophilie/Elektrophilie theoretisch untermauern sollten; b) Reaktionen zur Erzeugung und zur näheren Charakterisierung der Carbene 1 und 2 beschrieben.

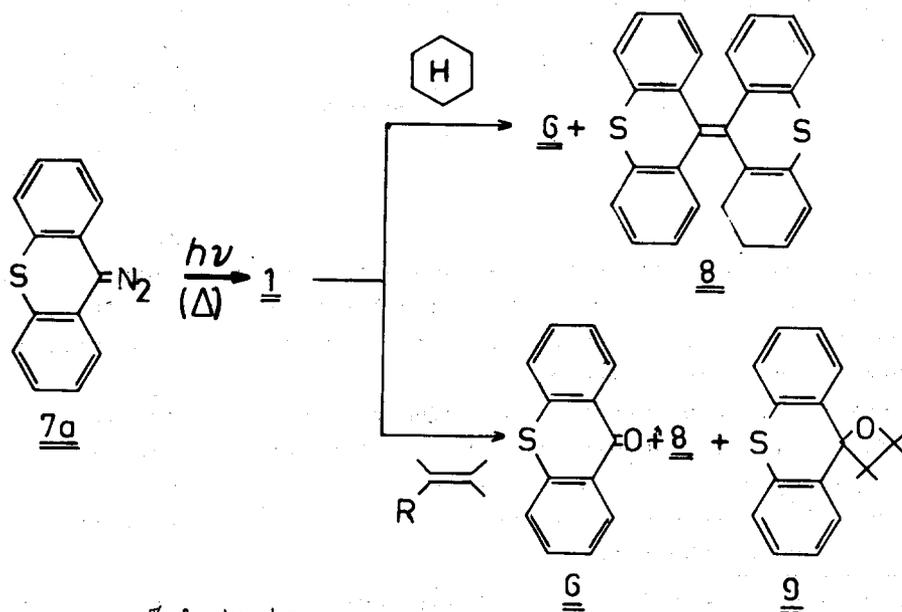
Für die semiempirischen Rechnungen wurden zunächst die Koordinaten der Carbene 1 und 2 durch die röntgenographisch bestimmten Werte des Thioxanthen (4) und Xanthen (5) angenähert ³⁾. Die EHT-Berechnungen wurden mit dem Programm von R. Hoffmann ^{4,*}, die CNDO/2-Rechnungen nach I.c. ⁵⁾ ausgeführt. Dabei wurde folgendes Ergebnis erhalten:

*) Bindungslängen: C-C: 1.4Å, C=C: 1.4Å; C-H: 1.1Å; C-O: 1.43Å, C-S: 1.82Å;
Slater-Exponenten: H: 1.0, C: 1.625 ⁵⁾; Ionisationspotentiale: C+α (2s):
-21.4 eV, α (2p): -11.4 eV ⁴⁾; O: α (2s): -35.3 eV, α (2p): -17.91 eV ^{4b)}

Das Carben-C-Atom (C-9) trägt die höchste Elektronendichte: Bei 1 mit 4.0702 (CNDO/2), bei 2 mit 4.1373 (CNDO/2) bzw. 4.6891 (EHT). Die Elektronendichten variieren z.B. bei 1 zwischen 3.9424-3.9973 (CNDO/2) für die restlichen C-Atome, sind also wesentlich geringer. Hieraus muß man den Schluß ziehen, daß 1 und 2 -wie erwartet- nucleophil reagieren sollten.

Mit der EHT-Methode wurden für 2 eine Energiedifferenz σ/p -Orbitale ⁶⁾ von $\Delta E=0.2320$ eV berechnet. Dies deutet darauf hin, daß 1 einen Triplett-Grundzustand besitzen sollte.

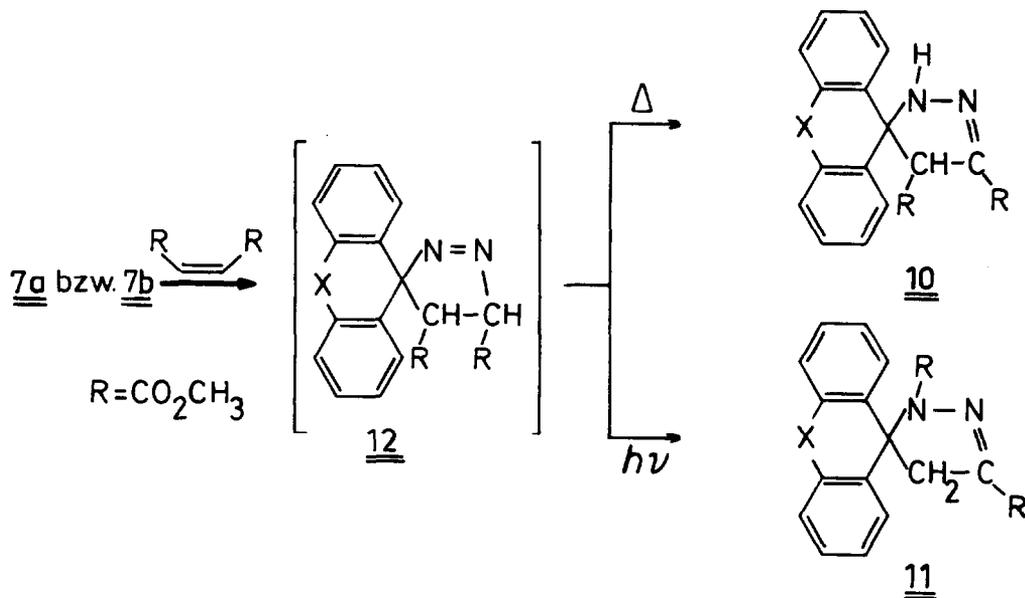
Erzeugung und Reaktionen von Hetero-xanthenylidenen: Die Carbene 1 und 2 wurden durch Photolyse des bekannten Diazo-thio-xanthen 7a bzw. Diazo-xanthen 7b ^{7,8)} mit Hg-Hochdrucklampen (GW_v-Filter, $\lambda > 360$ nm), Anregung der $n\pi^*$ -Bande bei ca. 360 nm in den Substraten als Solvens erzeugt. Hierbei wurden normalerweise 50 bis 90% N₂ freigesetzt. Die Aufarbeitung wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxyd- oder Kieselgel und anschließende Umkristallisierung vorgenommen. Auf diese Weise wurde gefunden, daß 1 und 2 mit Cyclohexan oder Olefinen (Tri- und Tetramethyläthylen) keine Addition bzw. Insertion eingehen. Es konnten lediglich Folgeprodukte der Carbene 1 bzw. 2 isoliert werden (s. Schema).



Substrat	% Ausbeute		
	<u>6</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
	20	12	-
	15	23	-
	17	19	3

Di-thioxanthylen 8 war bekannt ⁸⁾, während das in Spuren auftretende 2,2,3,3-Tetramethyl-spiro[oxetan 4,9'-thioxanthen] 9 durch seine spektralen und analytischen Daten charakterisiert wurde ⁹⁾. Aus 7 und Tetramethyläthylen konnte kein definiertes Produkt erhalten werden ¹⁰⁾.

Nach dem Ausbleiben einer Reaktion von 1 und 2 mit elektronenreichen Olefinen wurde der elektronenarme Maleinsäuredimethylester als Olefinkomponente eingesetzt. Kurze Zeit nach dem Zusammengeben von 7a bzw. 7b mit Maleinsäurediester wurde eine Verfärbung der Lösung beobachtet. Trotz sofortiger Belichtung (Hg-Hochdrucklampe, Pyrex-Filter) dieser Proben konnte jedoch keine Stickstoffentwicklung mehr beobachtet werden. Die Aufarbeitung (Chromatographie) zeigte, daß als Reaktionsprodukte die Spiro-heterocyklen 10 bzw. 11 gebildet worden waren. 10a,b können ebenfalls durch 1,3-dipolare Reaktion synthetisiert werden.



X	% Ausbeute (Schmp.)	
	<u>10</u>	<u>11</u>
$h\nu$; S	27 (178°)	4.5 (115-116°)
a ; S	91 (178°)	-
b : 0	69 (168-170°)	-

Die analytischen und spektralen Daten sind wie folgt:

10g[b] IR 3350 [3340] cm^{-1} (s) NH-Valenzschwingung -- $^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) in DMSO: 10.18 [10.40] (s), NH-Proton, tauscht mit D_2O aus; 3.94 [3.94] (s) Methinproton, 3.74 [3.70] (s), 3.14 [3.10] (s) Methylesterprotonen MS m/e 368 (M^+ , 9%) [352 (M^+ , 5%)]; 250 ($\text{M}^+ - 2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$, 20%) [234, ($\text{M}^+ - 2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$, 28%].

Die Struktur von 11 schlagen wir aufgrund der spektralen Daten vor:

$^1\text{HNMR}$: δ (ppm) 3.98 (s) 2 Methylenprotonen; 3.93 (s), 3.60 (s) Methylesterprotonen. MS m/e 368 (M^+ , 8%) 307 (M^+ , $-2 \times \text{OCH}_3$, 7%) 250 ($\text{M}^+ - 2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$, 33%) ¹¹⁾

Bei der Reaktion tritt keine Reaktion der Carben 1 bzw. 2 mit dem Maleinsäureester ein, sondern die 1,3-dipolare Cycloaddition von 7a bzw. 7b läuft mit letzterem spontan ab und ergibt die Zwischenstufe 12. Diese lagert sich durch H- oder CO_2CH_3 -Wanderung in die Produkte 10 bzw. 11 um.

Diese Untersuchungen zeigen, daß Thioxanthenyliden 1 wie auch Xanthenyliden 2 (vgl. ¹⁰⁾) als nucleophile Carbene anzusehen sind, daß jedoch bei Umsetzung mit elektronenarmen Olefinen thermische Konkurrenzreaktionen eintreten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- Cycloalkencarbene 13. Mitteilung; 12. Mitt.: H. Dürr und H. Nickels, Angewandte Chemie, im Druck.
- 1) H. Dürr, Curr. Chem. Top. 40, 103 (1973).
 - 2) W.M. Jones und C.L. Ennis, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3069 (1967); *ibid.* 91, 6391 (1969).
 - 3) J. Toussaint, Bull. Soc. Toy. Sci. Liège, 26^e année n^o 2, S.77-82 (1957).
 - 4) a) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 34, 1397 (1963); b) R. Neese und R. Krebs, Privatmitteilung.
 - 5) J.A. Pople und D.L. Beveridge, Approx. Mol. Orb. Theory, Mc.Grawhill Book Co., New York 1970.
 - 6) R. Hoffmann, G.D. Zeiss und G.W. Van Dine, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1485 (1968).
 - 7) N. Latif und I. Fathy, Can. J. Chem. 37, 863 (1959).
 - 8) A. Schönberg und M.M. Sidky, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2259 (1959).
 - 9) 9, Schmp. 197-198, NMR: δ (ppm) 7.1-8.1 (m, 8H); 1.40 (s) und 0.80 (s) 12 H (Methylsignale).
 - 10) Vgl. a. G. Reverdy, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 1141.
 - 11) Die Verbindungen 10 und 11 ergaben korrekte Analysen.